

1 4 JULI 2004

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 22,00 Schriftengebühr € 91,00 REC'D 2 0 AUG 2004

Aktenzeichen A 991/2003

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

die Firma Surface Specialties Austria GmbH in A-8402 Werndorf, Bundesstraße 175 (Steiermark),

am 27. Juni 2003 eine Patentanmeldung betreffend

"Wasserverdünnbare Polyurethandispersionen",

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung samt Zeichnung mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten Beschreibung samt Zeichnung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 24. Juni 2004

Der Präsident:

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)





A 991/2003 (51) PC:

AT PATENTSCHRIFT

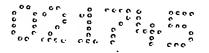
(45) Ausgabetag:

(11) Nr.

(Bei der Anmeldung sind nur die eingerahmten Felder auszufüllen – bitte fett umrandete Felder unbedingt ausfüllen!)	
(73)	Patentinhaber:
	Surface Specialties Austria GmbH Werndorf (AT)
(54)	Titel der Anmeldung:
	Wasserverdünnbare Polyurethandispersionen
(61)	Zusatz zu Patent Nr.
(66)	Umwandlung von
(62)	gesonderte Anmeldung aus (Teilung):
(30)	Priorität(en):
(72)	Erfinder:
(22) (21	Anmeldetag, Aktenzeichen:
	2003 06 27
(60) Abhängigkeit:
(42) Beginn der Patentdauer:
	Längste mögliche Dauer:

1/1

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:



Wasserverdünnbare Polyurethandispersionen

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Polyurethandispersionen. Die Erfindung betrifft weiter deren Herstellung sowie deren Anwendung als Lackbindemittel zur Herstellung von Beschichtungen, die eine verbesserte Hydrolysestabilität aufweisen.

Beschichtungen mit weichem Griff ("Soft feel") hergestellt mit wäßrigen Bindemitteln werden beispielsweise in der EP-A 0 669 352 beschrieben. Als Bindemittel werden hier wäßrige Polyester-Polyurethan-Dispersionen eingesetzt. Die Polyester-Polyole, die hier genannt sind, können auch Polycarbonat-Polyole enthalten, wobei deren Massenanteil, bezogen auf die Summe der Massen der eingesetzten hochmolekularen Polyole, maximal 75 / (75 + 15) = 83,3 % beträgt.

In den Untersuchungen, die zu der vorliegenden Erfindung geführt haben, wurde festgestellt, daß Beschichtungen auf Basis derartiger Bindemittel eine ungenügende Stabilität ihrer Gebrauchseigenschaften aufweisen. Dies zeigt sich häufig erst nach längerer Benutzung lackierter Gegenstände und äußert sich in der Ausbildung einer klebrigen und daher auch stark verschmutzenden Oberfläche.

Es besteht daher die Aufgabe, ein Bindemittel für wäßrige Beschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen, das zu "soft feel"-Beschichtungen mit verbesserten Gebrauchseigenschaften führt. Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyurethan-Dispersionen gelöst.

Die Erfindung betrifft daher wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen, enthaltend Bausteine abgeleitet von mehrfunktionellen Isocyanaten A, Polyolen B mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400 g/mol, gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen C mit M_n unter 400 g/mol, Verbindungen D, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, niedermolekularen Polyolen E, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven

Gruppen tragen, Verbindungen G, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen E verschieden sind, sowie gegebenenfalls Verbindungen H, die von B, C, D, E und G verschieden sind und mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten. Dabei enthalten die Polyole B mindestens einen Massenanteil von 85 % an Polycarbonat-Polyolen B1, bevorzugt mindestens 90 %, und insbesondere mindestens 95 %. Es ist besonders bevorzugt, ausschließlich Polycarbonat-Polyole B1 zur Synthese der erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyurethan-Dispersion einzusetzen.

Die Isocyanate A sind mindestens difunktionell und können ausgewählt werden aus aromatischen und aliphatischen linearen, cyclischen oder verzweigten Isocyanaten, insbesondere Diisocyanaten. Werden aromatische Isocyanate eingesetzt, so werden diese bevorzugt in Mischung mit den genannten aliphatischen Isocyanaten verwendet. Dabei ist der Anteil der aromatischen Isocyanate bevorzugt so zu wählen, daß die Anzahl der durch diese in die Mischung eingeführten Isocyanatgruppen zumindest 5 % geringer ist als die Anzahl der nach der ersten Stufe verbleibenden Isocyanatgruppen in dem erzeugten Präpolymer. Bevorzugt werden Diisocyanate, wobei bis zu 5 % von deren Masse durch trifunktionelle oder höherfunktionelle Isocyanate ersetzt werden kann.

Die Diisocyanate besitzen vorzugsweise die Formel Q(NCO)₂, wobei Q für einen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 C-Atomen, insbesondere 4 bis 20 C-Atomen steht und vorzugsweise einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatotoluol bzw. Gemische dieser Isomeren, 4,4'- oder 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan-(2,2), p-Xylylendiisocyanat und alpha, alpha, alpha', alpha'-Tetramethyl-m- oder p-Xylylendiisocyanat sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Neben diesen einfachen mehrfunktionellen Isocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind mehrfunktionelle Isocyanate, die Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisen. Bezüglich weiterer geeigneter Isocyanate sei beispielsweise auf die DE-A 29 28 552 verwiesen.

Geeignet sind auch "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylendiisocyanat oder von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) und/oder cyanatocyclohexyl)-methan, insbesondere solche, welche ausschließlich auf Hexamethylendiisocyanat basieren. Unter "Lackpolyisocyanaten" auf Basis dieser Diisocyanate sind die an sich bekannten Biuret-, Urethan-, Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate zu verstehen, die im Anschluß an ihre Herstellung bei Bedarf in bekannter Weise, vorzugsweise durch Destillation von überschüssigem Ausgangsdiisocyanat bis auf einen restlichen Massenanteil von weniger als 0,5 % befreit worden sind. Zu den bevorzugten, erfindungsgemäß zu verwendenden aliphatischen mehrfunktionellen Isocyanaten gehören den obengenannten Kriterien entsprechende, Biuretgruppen aufweisende mehrfunktionelle Isocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie beispielsweise nach den Verfahren der US-Patentschriften 3 124 605, 3 358 010, 3 903 126, 3 903 127 oder 3 976 622 erhalten werden können, und die aus Gemischen von N,N,N-Tris-(6-isocyanatohexyl)biuret mit untergeordneten Mengen seiner höheren Homologen bestehen, sowie die den genannten Kriterien entsprechenden cyclischen Trimerisate von Hexamethylendiisocyanat, wie sie gemäß US-A 4 324 879 erhalten werden können, und die im wesentlichen auf N,N,N-Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat im Gemisch mit untergeordneten Mengen an seinen höheren Homologen bestehen. Insbesondere bevorzugt werden den genannten Kriterien entsprechende Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden mehrfunktionellen Isocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von Trialkylphosphanen entstehen. Besonders bevorzugt sind die zuletzt genannten Gemische einer Viskosität bei 23 °C von 50 mPa·s bis 20 000 mPa·s und einer zwischen 2,0 und 5,0 liegenden NCO-Funktionalität.

Bei den erfindungsgemäß ebenfalls geeigneten, jedoch bevorzugt in Mischung mit den vorge-



aliphatischen Isocyanaten einzusetzenden mehrfunktionellen mehrfunktionannten nellen aromatischen Isocyanaten handelt es sich insbesondere um "Lackpolyisocyanate" auf Basis von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen technischen Gemischen mit 2,6-Diisocyanatotoluol oder auf Basis von 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. dessen Gemischen mit seinen Isomeren und/oder höheren Homologen. Derartige aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Urethangruppen aufweisenden Isocyanate, wie sie durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an 2,4-Diisocyanatotoluol mit mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan und eventuell anschließender destillativer Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanat-Überschusses erhalten werden. Weitere aromatische Lackpolyisocyanate sind beispielsweise die Trimerisate der beispielhaft genannten monomeren Diisocyanate, d.h. die entsprechenden Isocyanato-isocyanurate, die eventuell im Anschluß an ihre Herstellung vorzugsweise destillativ von überschüssigen monomeren Diisocyanaten befreit worden sind. In den Mischungen von aromatischen und (cyclo-)aliphatischen Isocyanaten werden die Mengen dieser beiden Komponenten so gewählt, daß sichergestellt ist, daß die Isocyanatgruppen des Präpolymeren ausschließlich oder mindestens zu 90 % (cyclo-) aliphatisch gebunden sind.

Die Isocyanatkomponente A kann im übrigen aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten mehrfunktionellen Isocyanate bestehen.

Der Massenanteil an von den mehrfunktionellen Isocyanaten A abgeleiteten Bausteinen in dem Polyurethanharz liegt in der Regel bei ca. 10 % bis 50 %, vorzugsweise 20 % bis 35 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die Polycarbonat-Polyole **B1** besitzen vorzugsweise eine zahlenmittlere molare Masse M_n von 400 g/mol bis 5000 g/mol, insbesondere 600 g/mol bis 2000 g/mol. Ihre Hydroxylzahl beträgt im allgemeinen 30 mg/g bis 280 mg/g, vorzugsweise 40 mg/g bis 250 mg/g und insbesondere 50 mg/g bis 200 mg/g. Bevorzugt werden ausschließlich difunktionelle Polycarbonat-Polyole **B1** eingesetzt; bis zu 5 % der Masse der Polycarbonat-Polyole **B1** kann jedoch auch durch drei- oder höherwertige Polyole ersetzt werden.

Die Hydroxylzahl ist gemäß DIN 53 240 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende

Probe, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Von diesen Polycarbonat-Polyolen sind solche bevorzugt, die nur endständige OH-Gruppen aufweisen und eine Funktionalität von kleiner als 3, vorzugsweise von 2,8 bis 2 und insbesondere von 2 besitzen. Die bevorzugten Polycarbonat-Polyole sind Polycarbonate von aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen B11 mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, sowie von Alkylenätheralkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe und insgesamt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind die Polycarbonat-Polyole B1 abgeleitet von Mischungen aus zwei oder mehreren der Alkohole B11. Geeignete Alkohole B11 sind insbesondere Glykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Di- und Tripropylenglykol, 1,2- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol und 1,4-Dihydroxycyclohexan. Dreioder mehrwertige Alkohole werden maximal in einer solchen Menge eingesetzt, daß ihr Massenanteil in der Gesamtmasse der Komponente B11 bis zu 10 % beträgt. Geeignete mehrwertige Alkohole sind insbesondere Trimethyloläthan und Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus Alkylenätheralkoholen und alphaomega-Dihydroxyalkanen.

Die Polycarbonat-Polyole **B1** werden bevorzugt durch Umestern von Kohlensäureestern leicht flüchtiger Alkohole wie Dimethylcarbonat, Diäthylcarbonat oder cyclischen Estern von Diolen wie Äthylen- oder Propylencarbonat mit den betreffenden Alkoholen **B11** oder deren Mischungen hergestellt. Dabei können Umesterungskatalysatoren wie titan- oder zinnorganische Verbindungen eingesetzt werden.

Sofern außer den Polycarbonat-Polyolen noch andere Polyole als Komponente B eingesetzt werden, sind dies bevorzugt Polyätherpolyole wie beispielsweise Polyoxyäthylenpolyole, Polyoxypropylenpolyole, Polyoxybutylenpolyole und vorzugsweise Polytetrahydrofurane mit endständigen OH-Gruppen. Andere Polyole, die für die vorliegende Erfindung eingesetzt werden können, sind Acrylatpolyole oder Polyolefinpolyole, sowie zu den entsprechenden Diolen reduzierte dimere Fettsäuren.

Der Massenanteil an von der Komponente B abgeleiteten Bausteinen in dem Polyurethanharz

liegt üblicherweise zwischen 40 % und 90 %, vorzugsweise zwischen 50 % und 80 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die gegebenenfalls zum Aufbau der Polyurethanharze eingesetzten niedermolekularen Polyole C bewirken in der Regel eine Versteifung der Polymerkette. Sie besitzen im allgemeinen eine molare Masse von etwa 60 g/mol bis 400 g/mol, vorzugsweise 60 g/mol bis 200 g/mol und Hydroxylzahlen von 200 mg/g bis 1500 mg/g. Sie können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Ihr Massenanteil, soweit sie eingesetzt werden, liegt im allgemeinen bei 0,5 % bis 20 %, vorzugsweise 1 % bis 10 %, bezogen auf die Masse der Hydroxylgruppen enthaltenden Komponenten B bis D. Geeignet sind beispielsweise die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, z.B. Äthylenglykol, Diäthylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2- und 1,3-Butylenglykol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan) sowie deren Mischungen, sowie als Triole Trimethyloläthan und -propan. Bevorzugt werden ausschließlich oder zumindest überwiegend (in der Regel mehr als 90 % der Masse, bevorzugt mehr als 95 %) Diole eingesetzt.

Werden bei den Verbindungen A, B, und/oder C trifunktionelle oder höherfunktionelle Verbindungen eingesetzt, so ist darauf zu achten, daß beim Aufbau des Präpolymeren keine Vergelung eintritt. Dies kann beispielsweise dadurch verhindert werden, daß monofunktionelle Verbindungen gemeinsam mit den tri- oder höherfunktionellen Verbindungen eingesetzt werden, wobei die Menge der monofunktionellen Verbindungen dann vorzugsweise so zu wählen ist, daß die mittlere Funktionalität der betreffenden Komponente 2,3, bevorzugt 2,2, und insbesondere 2,1 nicht übersteigt.

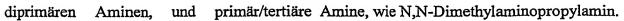
Die anionogenen Verbindungen **D** enthalten mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei mit Isocyanaten reaktive Gruppen wie Hydroxyl-, Amino- und Mercaptan-Gruppen und mindestens eine Säuregruppe, die bei zumindest teilweiser Neutralisation in wäßriger Lösung oder Dispersion Anionen bildet. Solche Verbindungen sind beispielsweise in den US-Patentschriften 34 12 054 und 36 40 924 sowie in den DE-Offenlegungsschriften 26 24 442 und 27 44 544 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird. Insbesondere kommen hierfür solche Polyole, vorzugsweise Diole, in Frage, die wenigstens eine Carboxyl-Gruppe,

im allgemeinen 1 bis 3 Carboxyl-Gruppen je Molekül enthalten. Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind auch Sulfonsäuregruppen oder Phosphonsäuregruppen geeignet. Beispiele für Verbindungen **D** sind insbesondere Dihydroxycarbonsäuren, wie alpha,alpha-Dialkylolalkansäuren, insbesondere alpha,alpha-Dimethylolalkansäuren wie 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure. Besonders bevorzugt ist dabei 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen **D** sind beispielsweise 2,5-Diaminovaleriansäure (Ornithin) und 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure-(5). Es können auch Gemische der genannten Verbindungen **D** zum Einsatz kommen. Der Massenanteil der von der Komponente **D** abgeleiteten Bausteine in dem Polyurethanharz liegt im allgemeinen bei 2 % bis 20 %, vorzugsweise bei 4 % bis 10 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die Verbindungen E befinden sich überwiegend, vorzugsweise zu 70 % bis 90 %, jeweils an den Kettenenden der Moleküle und schließen diese ab (Kettenstopper). Geeignete Polyole besitzen mindestens drei, vorzugsweise 3 oder 4 Hydroxylgruppen im Molekül. Genannt seien hier beispielsweise Glycerin, Hexantriol, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Diglycerin, Trimethyloläthan und Trimethylolpropan, wobei letzteres bevorzugt ist. Als Kettenstopper wird die Komponente E im Überschuß eingesetzt, also in einer solchen Menge, daß die Anzahl der Hydroxylgruppen in der eingesetzten Menge der Komponente E die der noch vorhandenen Isocyanatgruppen im Präpolymeren ABCD übersteigt. Der Massenanteil an von der Komponente E abgeleiteten Bausteine im Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 2 % und 15 %, vorzugsweise 5 % bis 15 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes. Gegebenenfalls finden sich die von der Komponente E abgeleiteten Bausteine in Mischung mit den Bausteinen abgeleitet von G und/oder H im Polyurethanharz.

Die Verbindungen G (Kettenstopper) sind monofunktionelle, mit NCO-Gruppen reaktive Verbindungen, wie Monoamine, insbesondere mono-sekundäre Amine, oder Monoalkohole. Genannt seien hier beispielsweise: Methylamin, Äthylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, n-Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Di-n- und Di-isopropylamin, Di-n-butylamin, N-Methylaminopropylamin, Diäthyl- und Dimethylaminopropylamin, Morpholin, Piperidin, bzw. geeignet substituierte Derivate davon, Amidoamine aus diprimären Aminen und Monocarbonsäuren, sowie Monoketimine von

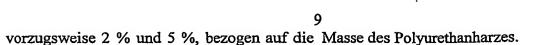




Vorzugsweise kommen für G auch Verbindungen in Betracht, die aktiven Wasserstoff mit gegenüber NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthalten, insbesondere Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen, oder neben einer OH-Gruppe auch COOH-Gruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen, wobei die letzteren besonders bevorzugt sind. Beispiele hierfür sind: primäre/sekundäre Amine, wie 3-Amino-1-methylaminopropan, 3-Amino-1-äthylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-methylaminobutan; Monohydroxycarbonsäuren, wie Hydroxyessigsäure, Milchsäure oder Äpfelsäure, weiterhin Alkanolamine wie N-Aminoäthyläthanolamin, Äthanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin und besonders bevorzugt Diäthanolamin. Gegebenenfalls können auch solche Verbindungen G eingesetzt werden, die außer den gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen noch olefinische Doppelbindungen enthalten. Die so erhaltenen Polyurethane können nach dem Aufbringen auf ein Substrat durch Einwirkung von energiereicher Strahlung wie UV-Strahlen oder Elektronenstrahlen vernetzt werden.

Auf diese Weise können, ebenso wie bei der Verwendung der Verbindungen E, zusätzliche funktionelle Gruppen in das polymere Endprodukt eingebracht und dieses damit reaktionsfähiger gegenüber Härtern gemacht werden, falls dies gewünscht ist. Der Massenanteil an von der Komponente G abgeleiteten Bausteine in dem Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 2 % und 20 %, vorzugsweise 3 % und 10 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die Verbindungen H sind die sogenannten Kettenverlängerer. Als solche kommen die hierfür bekannten, mit NCO-Gruppen reaktiven und vorzugsweise difunktionellen Verbindungen in Frage, die nicht identisch mit B, C, D, E und G sind und zumeist zahlenmittlere molare Massen bis zu 400 g/mol aufweisen. Genannt seien hier beispielsweise Wasser, Diamine wie Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, Hexamethylendiamin, Isophorondiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, wobei die Amine auch Substituenten, wie OH-Gruppen, tragen können. Solche Polyamine sind beispielsweise in der DE-Offenlegungsschrift 36 44 371 beschrieben. Der Massenanteil an von der Komponente H abgeleiteten Bausteine in dem Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 1 % und 10 %,



Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethanharzes erfolgt bevorzugt in der Weise, daß man aus den mehrfunktionellen Isocyanaten A, den Polyolen gemäß B, gegebenenfalls den niedermolekularen Polyolen C sowie den Verbindungen D zunächst ein Polyurethan-Präpolymeres herstellt, das im Mittel mindestens 1,7, vorzugsweise 2 bis 2,5 freie Isocyanatgruppen pro Molekül enthält, dieses Präpolymere dann mit den Verbindungen E und/oder G gegebenenfalls in Abmischung mit geringen Mengen an Verbindungen H, in einem nicht-wäßrigen System umsetzt, wobei die Komponente E im stöchiometrischen Überschuß (Anzahl der Hydroxylgruppen in E ist größer als die Anzahl der Isocyanatgruppen in dem im ersten Schritt hergestellten Präpolymer) eingesetzt wird, und das vollständig ausreagierte Polyurethanharz vorzugsweise abschließend neutralisiert und ins wäßrige System überführt. Gegebenenfalls kann auch die Umsetzung mit G nach der Überführung ins wäßrige System erfolgen.

Die Herstellung des Polyurethan-Präpolymeren im ersten Schritt erfolgt dabei nach den bekannten Verfahren. Hierbei wird das mehrfunktionelle Isocyanat A gegenüber den Polyolen B bis D im Überschuß eingesetzt, so daß ein Produkt mit freien Isocyanatgruppen resultiert. Diese Isocyanatgruppen sind end- und/oder seitenständig, vorzugsweise endständig. Zweckmäßigerweise ist dabei die Menge des mehrfunktionellen Isocyanats A so groß, daß das Verhältnis der Anzahl von Isocyanatgruppen in der eingesetzten Menge der Komponente A zur Gesamtzahl der OH-Gruppen in den eingesetzten Polyolen B bis D 1,05 bis 1,4, vorzugsweise 1,1 bis 1,3 beträgt.

Die Umsetzung zur Herstellung des Präpolymeren wird normalerweise bei Temperaturen von 55 °C bis 95 °C, vorzugsweise 60 °C bis 75 °C, je nach Reaktivität des eingesetzten Isocyanats, durchgeführt, in der Regel ohne Anwesenheit eines Katalysators, jedoch vorzugsweise in Gegenwart von gegenüber Isocyanaten inaktiven Lösungsmitteln. Hierfür kommen insbesondere solche Lösungsmittel in Betracht, die mit Wasser verträglich sind, wie die weiter unten genannten Äther, Ketone und Ester sowie N-Methylpyrrolidon. Der Massenanteil dieses Lösungsmittels überschreitet zweckmäßigerweise nicht 30 %, und liegt vorzugsweise im Bereich von 5 % bis 20 %, jeweils bezogen auf die Summe aus den Massen des Polyurethanharzes und des Lösungsmittels. Zweckmäßigerweise wird dabei das mehr-

funktionelle Isocyanat A der Lösung der übrigen Komponenten zugegeben. Es besteht jedoch ebenfalls die Möglichkeit, zunächst das Isocyanat A zu dem Polyol B und gegebenenfalls die Komponente C zuzugeben und das so erzeugte Präpolymer ABC mit der Komponente D, die in einem gegenüber Isocyanaten inaktiven Lösungsmittel, vorzugsweise N-Methylpyrrolidon oder Ketone, gelöst ist, zu dem Präpolymer ABCD umzusetzen.

Das Präpolymere ABCD oder dessen Lösung wird dann mit Verbindungen gemäß E und/oder G, gegebenenfalls in Abmischung mit H, umgesetzt, wobei die Temperatur zweckmäßigerweise im Bereich von 50 °C bis 160 °C, vorzugsweise zwischen 70 °C und 140 °C liegt, bis der NCO-Gehalt in der Reaktionsmischung praktisch auf Null abgesunken ist. Falls die Verbindung E eingesetzt wird, so wird diese im Überschuß (die Anzahl der Hydroxylgruppen in E übersteigt die Anzahl der Isocyanatgruppen im Präpolymer ABCD) zugegeben. Die Menge an E liegt dabei zweckmäßigerweise so, daß das Verhältnis der Anzahl von NCO-Gruppen im Präpolymeren ABCD bzw. des vorher gegebenenfalls schon mit Verbindungen gemäß G und/oder H umgesetzten Präpolymeren ABCD(G/H) zur Anzahl der reaktiven Gruppen von E 1:1,05 bis 1:5, vorzugsweise 1:1 bis 1:3 beträgt. Die Masse an G und/oder H kann dabei 0 % bis 90 %, vorzugsweise 2 % bis 20 %, bezogen auf die Masse von E betragen.

Ein Teil der in dem so hergestellten Polyurethan gebundenen (nicht neutralisierten) Säuregruppen, vorzugsweise 5 % bis 30 %, kann gegebenenfalls mit difunktionellen mit Säuregruppen reaktiven Verbindungen, wie Diepoxiden, umgesetzt werden.

Zur Neutralisation des resultierenden, vorzugsweise COOH-Gruppen enthaltenden Polyurethans sind insbesondere tertiäre Amine geeignet, z.B. Trialkylamine mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen in jedem Alkylrest. Beispiele hierfür sind Trimethylamin, Triäthylamin, Methyldiäthylamin, Tripropylamin. Die Alkylreste können beispielsweise auch Hydroxylgruppen tragen, wie bei den Dialkylmonoalkanol-, Alkyldialkanol- und Trialkanolaminen. Ein Beispiel hierfür ist Dimethyläthanolamin, das bevorzugt als Neutralisationsmittel dient.

Wird die Kettenverlängerung in organischer Phase durchgeführt, oder werden Neutralisation und Kettenverlängerung zusammen mit der Dispergierung in einem Schritt durchgeführt, so



sind als Neutralisationsmittel gegebenenfalls auch anorganische Basen, wie Ammoniak oder Natrium- bzw. Kaliumhydroxid einsetzbar.

Das Neutralisationsmittel wird zumeist in solchen Mengen eingesetzt, daß das Verhältnis der Stoffmenge von Amingruppen bzw. in wäßriger Lösung gebildeten Hydroxylionen zur Stoffmenge der Säuregruppen des Präpolymeren ca. 0,3:1 bis 1,3:1, vorzugsweise ca. 0,5:1 bis 1:1 beträgt.

Die Neutralisation, die in der Regel zwischen Raumtemperatur und 110 °C erfolgt, kann in beliebiger Weise durchgeführt werden, z.B. so, daß das wasserhaltige Neutralisationsmittel dem Polyurethanharz zugegeben wird oder umgekehrt. Es ist aber auch möglich, daß man zuerst das Neutralisationsmittel dem Polyurethanharz zufügt und danach erst das Wasser. Im allgemeinen erhält man so einen Festkörper-Massenanteil in der Dispersion von 20 % bis 70 %, bevorzugt 30 % bis 50 %.

Beschichtungsmittel, die die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyurethan-Dispersionen als Bindemittel enthalten, führen zu soft-feel-Beschichtungen, die gegenüber den bekannten Beschichtungen, in denen Polyester-Polyole als Baustein für die Polyurethane verwendet sind, erheblich verbesserte Gebrauchseigenschaften aufweisen und insbesondere keine klebrigen Oberflächen ergeben. Die vorteilhaften Eigenschaften ergeben sich unabhängig vom beschichteten Substrat, wie durch Testreihen auf Metallen, Kunststoffen, Holz und mineralischen Untergründen wie Stein und Beton bestätigt wurde.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

Beispiele

Beispiel 1 Herstellung eines Polycarbonatdiols PC1

600 g Diäthylenglykol und 1320 g 1,6-Hexandiol wurden in einen Dreihalskolben mit aufgesetzter Füllkörperkolonne und Tropftrichter unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt und auf 200 °C erwärmt. Anschließend wurden 1,6 g Tetraisopropyltitanat zugegeben und insgesamt 1608 g Dimethylcarbonat submers so zugegeben, daß die Kolonnenkopftemperatur

unter 59 °C blieb. Die Brechzahl des Destillats wurde dabei regelmäßig geprüft, sie blieb im Bereich von 1,3391 bis 1,3395. Nach beendeter Zudosierung wurde noch eine Stunde bei der Temperatur gehalten, anschließend wurde die Temperatur auf 180 °C gesenkt. Das unreagierte Dimethylcarbonat wurde zusammen mit dem gebildeten Methanol durch Destillation unter vermindertem Druck (100 bis 180 hPa) entfernt; es verblieben ca. 2270 g eines Polycarbonatdiols mit einer Hydroxylzahl von 171 mg/g, einem Staudinger-Index (gemessen in Chloroform bei 23. °C) von 8,6 cm³/g und einer dynamischen Viskosität (25 s⁻¹; 23 °C) von 3690 mPa·s.

Beispiel 2 Herstellung eines Polycarbonatdiols PC2

Enstprechend dem Procedere in Beispiel 1 wurden 600 g Diäthylenglykol, 1257 g 1,6-Hexandiol und 48 g Trimethylolpropan vorgelegt, mit den gleichen Mengen Katalysator und Dimethylcarbonat ergaben sich 2255 g eines Polycarbonat-Polyols mit einer Hydroxylzahl von 170 mg/g.

Beispiel 3 Polyurethandispersion 1

935 g des Polycarbonat-Diols PC1 aus Beispiel 1, 20 g Trimethylolpropan und 73 g Dimethylolpropionsäure wurden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 120 °C erwärmt, bis sich eine klare Lösung ergeben hatte. Während ca. 90 Minuten wurden 260 g Hexamethylendiisocyanat submers bei dieser Temperatur unter Kühlung zudosiert. Nach einer Stunde Nachrühren wurde auf 95 °C abgekühlt und eine Mischung von 39 g Dimethyläthanolamin und 39 g voll entsalztem Wasser innerhalb von 15 Minuten eingerührt. Anschließend wurden bei 85 °C bis 90 °C weitere 1210 g Wasser eingerührt; die resultierende Dispersion wurde noch eine Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach Abkühlen auf ca. 30 °C wurde durch ein 25 µm-Vliesfilter filtriert. Es ergaben sich 2576 g einer Polyurethan-Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 50 %, einer dynamischen Viskosität von ca. 34 300 mPa·s, einer Säurezahl von ca. 22 mg/g und einer Aminzahl von ca. 19,1 mg/g. Der pH-Wert wurde nach Verdünnung mit Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 10 % zu 7,5 bestimmt.



Beispiel 4 Polyurethandispersion 2

Entsprechend dem Procedere in Beispiel 3 wurde eine Polyurethandispersion hergestellt aus 955 g des Polycarbonat-Polyols PC2 aus Beispiel 2, 73 g Dimethylolpropionsäure, 260 g Hexamethylendiisocyanat und einer Mischung von 39 g Dimethyläthanolamin und 39 g Wasser. Nach Verdünnung mit 1210 g Wasser, Abkühlen und Filtrieren über ein 25 μ m-Vliesfilter ergaben sich 2576 g einer Polyurethan-Dispersion mit einem Festkörpermassenanteil von ca. 50% und einer Viskosität von ca. 25100 mPa·s.

Beispiel 5 Polyurethandispersion 3 (kettenverlängert)

Beispiel 5.1 Präpolymer

955 g des Polycarbonat-Polyols PC2 aus Beispiel 2 und 73 g Dimethylolpropionsäure wurden in einen Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 100 °C erwärmt, bis sich eine klare Lösung ergeben hatte. Danach wurde die Mischung auf 60 °C gekühlt. Dabei wurde sie leicht trübe. Während ca. 30 Minuten wurden 417 g Hexamethylendiisocyanat submers bei dieser Temperatur unter Kühlung zudosiert. Es wurde solange nachgerührt, bis der Massenanteil an freien Isocyanatgruppen in der Reaktionsmischung auf ca. 2,8 % gefallen war.

Beispiel 5.2 Polyurethan-Dispersion

In einem weiteren Reaktionsgefäß wurden 91 g Diäthanolamin, 2265 g Wasser und 39 g Dimethyläthanolamin gemischt; die Mischung wurde auf 60 °C geheizt und anschließend wurde das Präpolymer aus Beispiel 5.1 unter gutem Rühren eindispergiert. Nach einer Stunde Nachrühren wurde auf 35 °C abgekühlt und durch ein 25 µm-Vliesfilter filtriert. Es ergaben sich 3840 g einer Polyurethan-Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 40 %.

Beispiel 6 Polyurethandispersion 4

Das Procedere aus Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei 935 g des Polycarbonat-Diols PC1 aus Beispiel 1, 20 g Trimethylolpropan und 73 g Dimethylolpropionsäure vorgelegt wurden. Nach Zugabe von 417 g Hexamethylendiisocyanat wurde solange reagiert, bis der

Massenanteil von freien Isocyanatgruppen auf ca. 2,8 % gefallen war.

Das Präpolymer wurde mit einer Mischung von 39 g Dimethyläthanolamin und 1000 g Wasser, das auf 60 °C temperiert war, dispergiert und 10 Minuten danach mit einer Mischung aus 28,3 g Triethylentetramin in 451 g Wasser weiter umgesetzt . Nach Filtration über ein 25 μm-Vliesfilter ergaben sich 2960 g einer Polyurethan-Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 49 % und einer Viskosität (23 °C, 25 s⁻¹) von 1300 mPa·s.

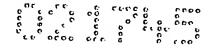
Beispiel 7 Vergleichsbeispiel

Beispiel 7.1 Polyester-Polyol

Eine Mischung von 32,2 kg Diäthylenglykol und 16,42 kg Äthylenglykol wurde mit 72 kg Adipinsäure unter Zusatz von 330 g Dibutylzinndilaurat auf 150 °C erhitzt. Das entstehende Wasser wurde durch Zusatz von Xylol ausgekreist, wobei im Verlauf von drei Stunden die Temperatur bis auf 220 °C gesteigert wurde. Die Mischung wurde bei dieser Temperatur gehalten, bis eine Säurezahl von unter 3 mg/g erreicht war. Die Hydroxylzahl des erhaltenen Polyesters betrug ca. 50 mg/g, bei 23 °C und einem Schergefälle von 25 s⁻¹ wurde eine Viskosität von ca. 10 Pa·s gemessen.

Beispiel 7.2 Polyesterurethan

9,8 kg des Polyesterpolyols aus Beispiel 7.1 wurden mit 345 g Trimethylolpropan, 25 g Äthylenglykol, 109 g 1,6-Hexandiol und 741 g Dimethylolpropionsäure gemischt und auf 130 °C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 1730 g 1,6-Diisocyanatohexan während ca. 20 Minuten zugefügt und diese Temperatur noch ca. 1 Stunde gehalten. Nach Abkühlen auf 80 °C wurde durch Zugabe von ca. 290 g Dimethyläthanolamin neutralisiert und in ca. 10 kg Wasser dispergiert zu einer feinteiligen Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 55 %.. Diese Dispersion hatte eine Viskosität von ca. 1000 mPa·s bei 23 °C und einem Schergefälle von ca. 25 s⁻¹. Die Hydroxylzahl betrug ca. 40 mg/g, die Säurezahl ca. 27 mg/g (jeweils bezogen auf den Feststoff der Dispersion).



Beispiel 8 Lackformulierung

Es wurde ein Zweikomponentenlack (Lack A) hergestellt mit der folgenden Formulierung, wobei jeweils die mit einer römischen Zahl bezeichneten Teilschritte nacheinander ausgeführt wurden:

I (80,00 g Polyurethandispersion aus Beispiel 3 (6,70 g Wasser deionisiert (0,50 g ®DNE Entschäumer (Bayer AG) (1,50 g Methoxypropanol

II(1,60 g ®Colanyl schwarz PR 130 (Clariant Deutschland GmbH) (9,00 g ® Acematt TS 100 (Degussa AG) (Kieselsäure)

III(0,10 g Dibutylzinndilaurat

(0,40 g ®Byk 346 (Byk) (Benetzungsmittel, Polyäther-modifiziertes Polydimethysiloxan) (0,20 g ®DNE Entschäumer (Bayer AG)

100,0 g

IV(Komponente 2,

(10,0 g @Bayhydur 3100 (Bayer AG)

Zur Herstellung des Lacks wurde Teil I vorgelegt und gut gemischt. Anschließend wurden die Komponenten des Teils II zugesetzt und die Mischung wurde zwanzig Minuten auf einer Perlmühle dispergiert. Danach wurden die Komponenten des Teils III zugemischt. Unmittelbar vor der Verarbeitung wurde der Teil IV, ®Bayhydur 3100, zugesetzt.

Die Mischung der Teile I bis III hatte einen Festkörper-Massenanteil von ca. 50 %, der erzeugte Lack (Teile I bis IV) eine Viskosität gemessen als Auslaufzeit aus einem Becher nach DIN EN ISO 2431 bei 23 °C und einer Auslauföffnung mit einem Durchmesser von 5 mm von ca. 38 s. Das Pigment/Bindemittelverhältnis (Masse des Pigments geteilt durch die Masse des Festkörper-Anteils des Bindemittels) betrug 0,2 : 1. Die Topfzeit des fertig



gemischten Lacks (Teile I bis IV) betrug bei Raumtemperatur (23 °C) in einem offenen Gefäß ca. vier Stunden.

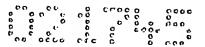
Als Vergleichsbeispiel wurde ein Vergleichslack (Lack V) auf dieselbe Weise hergestellt, nur daß dabei die Dispersion aus Beispiel 7 verwendet wurde.

Beispiel 9 Prüfung der Lacke

Die beiden Polyurethandispersionen aus Beispiel 3 und 7 (Vergleich) wurden 4 Wochen bei 40 °C gelagert. Wöchentlich wurde die Säurezahl titriert sowie die Viskosität gemessen. Die erfindungsgemäße Dispersion des Beispiels 3 blieb dabei unverändert. Bei der Dispersion des Vergleichsbeispiels 7 nahm die Säurezahl deutlich zu, und die Viskosität nahm um über 3 Zehnerpotenzen ab.

Die Ergebnisse dieser Lagertests sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Dabei zeigt Fig. 1 den zeitlichen Verlauf der Viskosität und der Säurezahl der Polyurethandispersion gemäß Beispiel 3 bei Lagerung bei einer Temperatur von 40 °C. In Fig. 2 sind der Verlauf der Viskosität der Dispersion und der Säurezahl für die Polyurethandispersion des Vergleichsbeispiels (Beispiel 7) dargestellt.

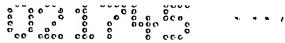
Mit dem erfindungsgemäßen Lack A und dem als Vergleich dienenden Lack V aus Beispiel 8 wurden Beschichtungen auf PVC-Platten durch Spritzen hergestellt, die nach einer Ablüftzeit von dreißig Minuten bei Raumtemperatur für weitere dreißig Minuten bei 80 °C im Ofen getrocknet wurden. Die so beschichteten Platten wurden weitere vierundzwanzig Stunden bei 60 °C forciert gealtert. Danach wurden beide Platten für 3 Tage in einem Klimaschrank gelagert, der eine bei 90 °C mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre enthielt. An den so gealterten Beschichtungen wurde die Haptik geprüft. Die PVC-Platte, die mit dem erfindungsgemäßen Lack A beschichtet war, blieb unverändert. Die Beschichtung mit dem Lack V des Vergleichsbeispiels zeigte eine leichte Oberflächenklebrigkeit.



Patentansprüche

- 1. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen, enthaltend Bausteine abgeleitet von Polyisocyanaten A, Polyolen B mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400 g/mol, Verbindungen D, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, niedermolekularen Polyolen E, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, Verbindungen G, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen E verschieden sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole B mindestens einen Massenanteil von 85 % an Polycarbonat-Polyolen B1 enthalten.
- 2. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Bausteine abgeleitet von niedermolekularen Polyolen C mit M_n unter 400 g/mol enthalten.
- 3. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Bausteine enthalten abgeleitet von Verbindungen H, die von B, C, D, E und G verschieden sind und mindestens zwei mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten.
- 4. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonat-Polyole B1 eine zahlenmittlere molare Masse M_n von 400 g/mol bis 5000 g/mol und eine Hydroxylzahl von 30 mg/g bis 280 mg/g besitzen.
- 5. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente **B1** ausschließlich difunktionelle Polycarbonat-Polyole **B1** eingesetzt sind.
- 6. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 5 % der Masse der Polycarbonat-Polyole B1 drei- oder höherwertige Polycarbonat-Polyole sind.

- 7. Wasserverdünnbare Polyurethan- Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonat-Polyolen **B1** nur endständige OH-Gruppen aufweisen.
- 8. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonat-Polyole B1 Polycarbonate sind von aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen B11 mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen sowie von Alkylenätheralkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe und insgesamt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen.
- 9. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonat-Polyole B1 abgeleitet sind von Mischungen aus Alkylenätheralkoholen und alpha-omega-Dihydroxyalkanen.
- 10. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B noch weitere Polyole enthält ausgewählt aus Polyätherpolyolen, Acrylatpolyolen und Polyolefinpolyolen.
- 11. Beschichtungsmittel enthaltend wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1.
- 12. Verwendung von wasserverdünnbaren Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Beschichtungen.



Zusammenfassung

Wasserverdünnbare Polyurethandispersionen

Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen, enthaltend Bausteine abgeleitet von Polyisocyanaten A, Polyolen B mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400 g/mol, Verbindungen D, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, niedermolekularen Polyolen E, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, Verbindungen G, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen E verschieden sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole B mindestens einen Massenanteil von 85 % an Polycarbonat-Polyolen B1 enthalten, und ihre Verwendung in Beschichtungsmitteln



FIG. 1

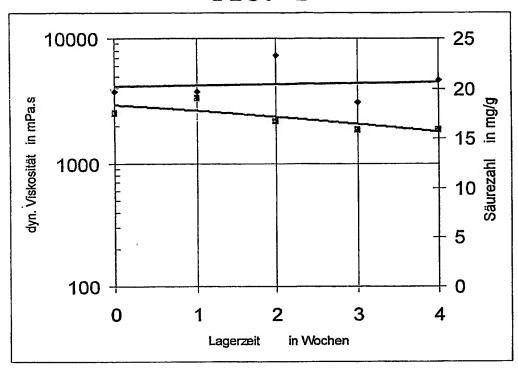


FIG. 2

